

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2004年8月5日 (05.08.2004)

PCT

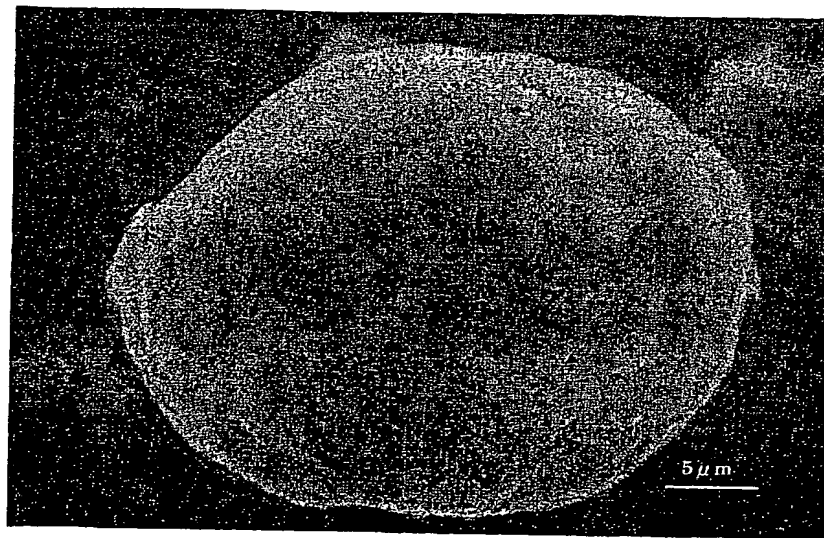
(10) 国際公開番号  
WO 2004/066419 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: H01M 4/02, 4/04, 4/58, 4/62, 10/40  
(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/000463  
(22) 国際出願日: 2004年1月21日 (21.01.2004)  
(25) 国際出願の言語: 日本語  
(26) 国際公開の言語: 日本語  
(30) 優先権データ:  
特願2003-013117 2003年1月22日 (22.01.2003) JP  
特願2003-191909 2003年7月4日 (04.07.2003) JP  
特願2004-002649 2004年1月8日 (08.01.2004) JP  
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日立マクセル株式会社 (HITACHI MAXELL, LTD.) [JP/JP]; 〒5678567 大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号 Osaka (JP).  
(72) 発明者; および  
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 阪越 治雄 (SAK-AGOSHI, Haruo) [—/—]. 大西 益弘 (ONISHI, Masuhiro) [—/—]. 東 彪 (AZUMA, Hyo) [—/—]. 石澤 政嗣 (ISHIZAWA, Seiji) [—/—]. 戸川 文夫 (TOGAWA, Fumio) [—/—]. 和田 秀一 (WADA, Shuichi) [—/—].  
(74) 代理人: 特許業務法人池内・佐藤アンドパートナーズ (IKEUCHI SATO & PARTNER PATENT ATTORNEYS); 〒5306026 大阪府大阪市北区天満橋1丁目8番30号OAPタワー26階 Osaka (JP).  
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT,

[続葉有]

(54) Title: NEGATIVE ELECTRODE FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY, METHOD FOR PRODUCING SAME, AND LITHIUM SECONDARY BATTERY USING SAME

(54) 発明の名称: リチウム二次電池用負極とその製造方法およびそれを用いたリチウム二次電池



(57) ~~Abstract.~~ A lithium secondary battery comprises a positive electrode (1), a negative electrode (2) and a nonaqueous electrolyte. The negative electrode (2) contains a negative electrode active material and a binder; and the negative electrode active material contains graphite (A) and graphite (B). Primary particles of the graphite (A) have a spherical or oval-spherical shape with an average particle diameter of 10-30  $\mu\text{m}$ . The graphite (A) has a crystallite size along the c-axis of less than 100 nm, and a tap density of 1.0 g/cm<sup>3</sup> or more. Primary particles of the graphite (B) have a flat shape with an average particle diameter of 1-10  $\mu\text{m}$ . The graphite (B) has a crystallite size along the c-axis of 100 nm or more. Consequently, the lithium secondary battery has a large capacity and excellent cycle characteristics.

(57) 要約: 正極1と、負極2と、非水電解質とを含み、負極2が負極活物質と結合剤とを含み、前記負極活物質が黒鉛Aと黒鉛Bとを含み、前記黒鉛Aの一次粒子の形状が球状または楕円状であり、前記黒鉛A

[続葉有]

BEST AVAILABLE COPY



WO 2004/066419 A1



LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

— 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正書受領の際には再公開される。

- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU,

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

の一次粒子の平均粒径が $10\mu\text{m}$ 以上 $30\mu\text{m}$ 以下であり、前記黒鉛Aのc軸方向の結晶子の大きさおよびタップ密度がそれぞれ $100\text{nm}$ 未満、 $1.0\text{g}/\text{cm}^3$ 以上であり、前記黒鉛Bの一次粒子の形状が扁平状であり、前記黒鉛Bの一次粒子の平均粒径が $1\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下であり、前記黒鉛Bのc軸方向の結晶子の大きさが $100\text{nm}$ 以上であるリチウム二次電池とすることにより、高容量でサイクル特性にすぐれたリチウム二次電池を提供できる。

## 明 細 書

リチウム二次電池用負極とその製造方法および  
それを用いたリチウム二次電池技術分野

- 5      本発明は、リチウム二次電池用負極に関し、より詳しくは、高容量でかつサイクル特性にすぐれた安価なリチウム二次電池用負極に関する。

背景技術

- 近年、携帯電話、ノート型パソコンなどのポータブル電子機器の発達  
10    や、環境への配慮および省資源の面からも、繰り返し充放電が可能な高容量の二次電池の必要性が高まっている。リチウム二次電池は、高エネルギー密度で軽量かつ小型で、しかも充放電サイクル特性にすぐれていることから、これらポータブル電子機器の電源として広く使用されており、ポータブル電子機器の電力消費量の増加に伴い、さらなる高容量化  
15    ・サイクル特性改良技術が要求されている。

- リチウム二次電池では、正極活物質として、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ などのリチウム含有複合酸化物が用いられ、負極活物質として、リチウムのインターカレートやデインターカレートができる炭素材料が用いられている。また、近年の高容量化への取り組みとし  
20    ては、主に負極の炭素材料の開発が中心に行われている。さらに、炭素材料は、さらなる高エネルギー密度と高電圧を得るため、非晶質のものではなく、結晶性の高い炭素材料が用いられる傾向にある。

現存する炭素材料の中で、最高の結晶性と放電容量を有するのが天然黒鉛であり、また3000℃付近で黒鉛化処理をして得られるメソカー

ボンマイクロピーズ (MCMB) のような人造黒鉛も高い結晶性と大きい放電容量を有しているものがある。しかし、これらには充放電サイクルに伴う容量低下が著しいという問題点があった。

5 サイクル特性を初めとする諸特性の向上には、負極活物質に気相成長炭素繊維 (VGCF) やカーボンブラックなどを添加するのが有効であることが知られている (例えば、特開平 6-111818 号公報 (第 2~4 頁、表 1)、特開平 10-149833 号公報 (第 2~6 頁、表 1~3)、特開平 11-176442 号公報 (第 2~7 頁、図 2~7)、特開 2001-68110 号公報 (第 2~5 頁、表 1) 参照)。しかし、  
10 これらの異種炭素は、一般に黒鉛負極活物質に比べ、放電容量が少なく、黒鉛負極活物質の利点である高エネルギー密度を低下させることになる。また、気相成長炭素繊維は、コスト高の原因となる。

また、天然黒鉛に人造黒鉛を 10~50% 添加することにより、安全性が向上することが知られている (例えば、特開平 5-290844 号  
15 公報 (第 2~4 頁、図 3) 参照)。しかしながら、本発明者らの検討では、通常の人造黒鉛、例えば MCMB は、一次粒子の平均粒径が 10~30  $\mu\text{m}$  と大きいため、一次粒子の平均粒径が 10~30  $\mu\text{m}$  の天然黒鉛と混合使用しても、粒子間の接触点が少なく、サイクル特性については十分とはいえないことがわかった。

20 さらに、表面を非晶質黒鉛で被覆した黒鉛と他の黒鉛とからなる負極活物質を使用することで高容量化と充放電効率の向上を図るもの (例えば、特開 2000-138061 号公報 (第 2~8 頁、表 2、3) 参照) や高容量化と室温・低温での良好な容量維持率を目的としたもの (例えば、特開 2001-185147 号公報 (第 2~7 頁、表 1) 参照)  
25 が、知られている。また、そのラマンスペクトル分析結果を規定したものも知られている (例えば、特開平 4-368778 号公報 (第 2~5

頁、図 1、2)、特開平 5-159771 号公報(第 2~7 頁、図 2)、特開平 9-171815 号公報(第 2~4 頁、図 1、2) 参照)。しかし、本発明者らの検討では、これらの技術でも、高容量化とサイクル特性を十分に満足させられないことがわかった。

- 5      このように、従来技術では、高容量であるとともに、サイクル特性を高度に満足するリチウム二次電池は、ほとんど見出されていなかった。

#### 発明の開示

- 10      本発明は、上記の事情に鑑み、炭素材料からなる負極活物質を改良して、高容量でサイクル特性にすぐれたリチウム二次電池を提供するものである。

- 15      本発明者らは、鋭意検討した結果、炭素材料からなる負極活物質として特定の形状、粒径および性状を持つ 2 種の黒鉛を併用し、これに結合剤を加えた塗料を集電体上に塗布・乾燥して加圧成形処理することで、高容量でサイクル特性にすぐれたリチウム二次電池用負極が得られることを知り、本発明を完成した。

- 20      本発明は、負極活物質と結合剤とを含みリチウム二次電池用負極であって、前記負極活物質が黒鉛 A と黒鉛 B とを含み、前記黒鉛 A の一次粒子の形状が球状または楕円状であり、前記黒鉛 A の一次粒子の平均粒径が  $10\ \mu\text{m}$  以上  $30\ \mu\text{m}$  以下であり、前記黒鉛 A の c 軸方向の結晶子の大きさおよびタップ密度が、それぞれ  $100\ \text{nm}$  未満、 $1.0\ \text{g/cm}^3$  以上であり、前記黒鉛 B の一次粒子の形状が扁平状であり、前記黒鉛 B の一次粒子の平均粒径が  $1\ \mu\text{m}$  以上  $10\ \mu\text{m}$  以下であり、前記黒鉛 B の c 軸方向の結晶子の大きさが  $100\ \text{nm}$  以上であるリチウム二次電池用負極を提供する。
- 25

また、本発明は、一次粒子の形状が球状または楕円状であり、一次粒

子の平均粒径が  $10\text{ }\mu\text{m}$  以上  $30\text{ }\mu\text{m}$  以下であり、 $c$  軸方向の結晶子の  
大きさおよびタップ密度がそれぞれ  $100\text{ nm}$  未満、 $1.0\text{ g/cm}^3$   
以上である黒鉛 A を準備する工程と、一次粒子の形状が扁平状であり、  
一次粒子の平均粒径が  $1\text{ }\mu\text{m}$  以上  $10\text{ }\mu\text{m}$  以下であり、 $c$  軸方向の結晶  
5 子の大きさが  $100\text{ nm}$  以上である黒鉛 B を準備する工程と、前記黒鉛  
A と前記黒鉛 B とを結合剤および溶媒の存在下で混合して塗料を調製す  
る工程と、前記塗料を集電体上に塗布して乾燥した後、加圧成形処理を  
施す工程とを含むリチウム二次電池用負極の製造方法を提供する。

また、本発明は、正極と、上記リチウム二次電池用負極と、非水電解  
10 質とを含むリチウム二次電池を提供する。

#### 図面の簡単な説明

図 1 は、実施例 1 で使用した黒鉛 A の走査型電子顕微鏡 (SEM) に  
よる拡大外観図である。

15 図 2 は、実施例 1 で使用した黒鉛 B の SEM による拡大外観図である  
。

図 3 は、実施例 1 のリチウム二次電池を模式的に示す部分縦断面図で  
ある。

図 4 は、実施例 1 のリチウム二次電池を模式的に示す上面図である。

20 図 5 は、実施例 1、2、6 および比較例 1、2 の各リチウム二次電池  
の  $20^\circ\text{C}$  におけるサイクル特性を示す特性図である。

図 6 は、実施例 1、2 および比較例 1、2 の各リチウム二次電池の  $0^\circ\text{C}$   
におけるサイクル特性として、 $20^\circ\text{C}$  に対する容量維持率を示す特性  
図である。

25

#### 発明の実施の形態

以下、本発明の実施の形態について説明する。

本実施形態において、黒鉛Aは、一次粒子の平均粒径が $10\mu\text{m}$ 以上 $30\mu\text{m}$ 以下である球状または楕円状のものが用いられる。これは、球状または楕円状の形状であると、一般的な鱗片状の黒鉛に比べ、プレス時（加圧成形処理時）に粒子が配向し難く、高率放電特性や低温特性などに有利であり、比表面積が小さくなり、有機電解液との反応性が低くなることにより、サイクル特性が向上するためである。

ただし、黒鉛Aの一次粒子は完全な球状または楕円状でなくても、ほぼ球状またはほぼ楕円状の形状を有しておればよく、後述する実施例1で用いたような表面に凹凸を有するもの（図1参照）であってもよい。また、黒鉛Aは、球状の一次粒子と楕円状の一次粒子とを両方含んでもよい。

一次粒子の平均粒径が $10\mu\text{m}$ 以上 $30\mu\text{m}$ 以下としたのは、 $10\mu\text{m}$ 未満であると有機電解液との反応性が高くなりサイクル特性が低下するためであり、また $30\mu\text{m}$ を超えると負極塗料の分散安定性が低下して生産性が低下したり、負極の表面に凹凸が生じてセパレータを傷付け、内部短絡の原因になるためである。

また、黒鉛Aは、c軸方向の結晶子の大きさが $100\text{nm}$ 未満であることが必要であり、好ましくは $60\sim 90\text{nm}$ である。このような結晶子の大きさであれば、有機電解液との反応が抑制され、サイクル特性が向上する。

なお、黒鉛Aのc軸方向の結晶子の大きさは、理学電機株式会社製のX線回折装置“RAD-RC”を使用して測定された（002）回折線より学振法を用いて算出した値を意味している。

さらに、黒鉛Aは、タップ密度が $1.0\text{g}/\text{cm}^3$ 以上であることが必要であり、好ましくは $1.1\sim 1.3\text{g}/\text{cm}^3$ である。このような

タップ密度を有すると、塗膜密度の低下が抑えられ、高エネルギー密度化に好結果が得られる。

なお、黒鉛Aのタップ密度は、日本工業規格（J I S K 1 4 6 9）に基づいて、試料  $100\text{ cm}^3$  を  $150\text{ cm}^3$  のメスシリンダーに入れて試料重量を測定し、メスシリンダーを  $5\text{ cm}$  の高さから  $30$  回タッピングした後に試料容積を測定し、これらの測定値から、 $A=W/V$  [ $A$  : タップ密度、 $W$  : 試料重量 (g)、 $V$  : タッピング後の試料容積 ( $\text{cm}^3$ )] として、算出される値を意味する。

このような黒鉛Aの中でも、表面の少なくとも一部が非黒鉛性炭素で被覆された複合黒鉛が好ましい。この理由は、非黒鉛性炭素は黒鉛に比べて高強度であり、プレスによる形状変形を生じ難く、電極加工後も前記利点を維持できるためである。また、非黒鉛性炭素により黒鉛と有機電解液の直接の接触がなくなり、黒鉛表面と非水電解液との反応が抑制されて、サイクル特性が一層向上する効果も得られるためである。

このような黒鉛Aとしては、波長  $5145\text{ Å}$  のArレーザーで励起させたときのラマンスペクトルのR値 [ $R=I_{1350}/I_{1580}$ ] ( $I_{1350}$  は  $1350\text{ cm}^{-1}$  付近のラマン強度、 $I_{1580}$  は  $1580\text{ cm}^{-1}$  付近のラマン強度) が  $0.4$  以上であることが好ましく、特に  $0.5\sim 3.0$  であるのが好ましい。上記R値が  $0.4$  未満となると、非黒鉛性炭素による被覆が不十分で、プレスによる形状変形を生じやすく、また黒鉛表面と有機電解液との反応が抑制されず、サイクル特性の改善に好結果を得にくい。

なお、上記R値は、波長  $5145\text{ Å}$  のArレーザー光を用いたラマンスペクトル測定において、 $1580\text{ cm}^{-1}$  の付近のピーク強度  $I_{1580}$  と、 $1350\text{ cm}^{-1}$  付近のピーク強度  $I_{1350}$  とを測定し、その強度比 ( $I_{1350}/I_{1580}$ ) から求められる。



また、黒鉛Aは、一次粒子の軸比（一次粒子の最大径を最小径で除した値）が1.2以上であるのが好ましく、また3以下であるのが好ましい。軸比が1.2以上であるのが好ましいのは、これにより黒鉛粒子間の接触が良くなり、充放電サイクルに伴う接触抵抗の増加が抑制されるためである。軸比は1.5以上であるのがより好ましい。また、軸比が3を超えると、負極塗料調製時に黒鉛粒子が壊れやすくなり、新しく生成した黒鉛粒子の表面と有機電解液との反応でサイクル特性が劣化する場合があり、これを回避するため、軸比が3以下であるのが好ましく、2.5以下であるのがより好ましい。

10 本実施形態において、黒鉛Aの含有量は、黒鉛Aと後述の黒鉛Bとの合計重量に対して、10重量%以上90重量%以下であるのが好ましく、特に好ましくは、20重量%以上80重量%以下である。10重量%未満となると、混合によるサイクル特性の向上効果が小さくなり、また90重量%を超えると、塗料調製条件や加圧成形処理条件の製造マージンが狭くなって、製造コストが上昇するおそれがある。

本実施形態において、黒鉛Bは、一次粒子の平均粒径が1 $\mu$ m以上10 $\mu$ m以下の扁平状の黒鉛粒子であることが必要であり、この一次粒子が、その配向面が分散するように集合または結合して、平均粒径が10 $\mu$ m以上30 $\mu$ m以下の二次粒子を形成しているものが好ましい。この  
20 ような二次粒子の構造を有する黒鉛Bを黒鉛Aと混合した塗料を集電体上に塗布して乾燥した後プレスすると、黒鉛Bは一次粒子の黒鉛Aの間で自由に形状を変えて接触するため、良好な導電性のパスを形成することができ、粒径が大きい黒鉛Aとの接触面積が大きくなり、黒鉛Aとの接触抵抗が低減する。このため、初期の大電流特性が向上し、活物質  
25 利用率やサイクル特性の向上に大きく貢献することになる。

黒鉛Bの一次粒子の平均粒径が小さくなると、黒鉛B自体の容量が小

さくなり、電池としての電極容量が小さくなるため、黒鉛Bの一次粒子の平均粒径は $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上、好ましくは $2\text{ }\mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $4\text{ }\mu\text{m}$ 以上とする。また、黒鉛Bの一次粒子の平均粒径が大きくなると、負極を高密度化しにくく高容量化が困難となり、また黒鉛Aとの接触点が  
5 少なくなると黒鉛Aとの接触抵抗低減の効果が少なくなり、サイクル特性改善の効果が減少するため、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $8\text{ }\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $7\text{ }\mu\text{m}$ 以下とする。

また、黒鉛Bは、c軸方向の結晶子の大きさが $100\text{ nm}$ 以上であることが必要であり、好ましくは $105\sim150\text{ nm}$ である。このような  
10 結晶子の大きさであれば、高容量を有する負極活物質として動作するため、高容量電極を得ることができる。

なお、黒鉛Bのc軸方向の結晶子の大きさは、理学電機株式会社製のX線回折装置“RAD-RC”を使用して測定された(002)回折線より学振法を用いて算出した値を意味している。

また、黒鉛Bは、一次粒子の軸比(板面の最大径を板厚で除した値)  
15 が1.5以上であるのが好ましく、また5以下であるのが好ましい。1.5以上であるのが好ましいのは、黒鉛Aの場合と同様に黒鉛粒子間の接触が良くなり、サイクルに伴う接触抵抗の増加が抑制されるためである。また、5以下であるのが好ましいのは、負極塗料調製時に黒鉛粒子  
20 の崩壊によるサイクル特性の劣化を防ぐためである。

本実施形態において、上記した黒鉛Aおよび黒鉛Bは、少なくともその一方が天然黒鉛であるのが好ましく、両方とも天然黒鉛であるのがより好ましい。天然黒鉛は安価かつ高容量であり、これによりコストパフォーマンスの高い電極とすることができる。

25 本実施形態においては、上記した特定の粒径および性状を有する球状または楕円状の黒鉛Aと、同じく特定の粒径および性状を有する扁平状

の黒鉛Bとを、適量配合し、これらを結合剤および水などの適宜の溶媒の存在下で混合して塗料を調製し、これを銅箔などの適宜の集電体上に塗布して乾燥した後、ローラーなどによりプレス（加圧成形処理）を施すことにより、リチウム二次電池用負極を製造する。

- 5      本実施形態において、上記負極の製造に用いられる結合剤としては、水性樹脂（水に溶解または分散する性質を有する樹脂）とゴム系樹脂との混合物が好ましい。水性樹脂は黒鉛の分散に寄与し、ゴム系樹脂は充放電サイクル時の電極の膨張・収縮による塗膜の集電体からの剥離を防止する効果があるからである。
- 10      水性樹脂には、例えば、ポリビニルピロリドン、ポリエピクロルヒドリン、ポリビニルピリジン、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロースなどのセルロース樹脂、ポリエチレンオキシド、ポリエチレングリコールなどのポリエーテル系樹脂がある。ゴム系樹脂には、例えば、ラテックス、ブチルゴム、フッ素
- 15      ゴム、スチレン-ブタジエンゴム、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体、ポリブタジエン、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体（EPDM）などがある。カルボキシメチルセルロースとスチレンブタジエンゴムとの組み合わせが、最も一般的である。
- 20      このように製造されるリチウム二次電池用負極において、黒鉛Aは高い強度を有するためプレスによる形状変形を生じ難く、黒鉛Bはプレス時に自由に形状を変化させて黒鉛Aの一次粒子の間で接触するため、負極塗膜密度は高いほど黒鉛Aと黒鉛Bとの混合効果をより有効に発揮できる。プレス後の負極塗膜密度は $1.4 \text{ g/cm}^3$ 以上が好ましく、 $1.5 \text{ g/cm}^3$ 以上がより好ましい。しかし、高密度すぎると、黒鉛A
- 25      と黒鉛Bの組み合わせでも利用率が低下するため、 $1.9 \text{ g/cm}^3$ 以下が好ましく、 $1.8 \text{ g/cm}^3$ 以下がより好ましい。

本実施形態においては、上記のリチウム二次電池用負極を用い、この負極と、正極活物質として $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ などのリチウム含有複合酸化物を用いた正極とを、微孔性ポリエチレンフィルムなどのセパレータを介して電池ケース内に収納し、これにエチレンカーボネートやメチルエチルカーボネートなどの非極性溶媒に $\text{LiPF}_6$ などの溶質を溶解した液状の非水電解質を注入し、封口することにより、筒形、角型、扁平形、コイン形などの各種形状のリチウム二次電池とすることができる。

本実施形態のリチウム二次電池用負極を用いる上記リチウム二次電池においては、非水電解質中にビニレンカーボネートを加えると、より安定したサイクル特性が得られるため、望ましい。ビニレンカーボネートの添加量としては、非水電解質重量に対して、0.5重量%以上が好ましく、1重量%以上がより好ましく、2重量%以上がさらに好ましい。また、多すぎると、貯蔵特性が低下する傾向があるため、6重量%以下が好ましく、5重量%以下がより好ましく、4重量%以下がさらに好ましい。

このように、本実施形態では、炭素材料からなる負極活物質として、特定の粒径および性状を持つ球状または楕円状の黒鉛Aと、同じく特定の粒径および性状を持つ扁平状の黒鉛Bとを組み合わせ使用したことにより、高容量でサイクル特性にすぐれたリチウム二次電池用負極とこれを用いたリチウム二次電池を提供することができる。

次に、本発明の実施例として実施例1～6を記載し、併せてこれと比較するための比較例1～3を記載して、本発明をより具体的に説明する。ただし、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

25 (実施例1)

黒鉛Aとして、c軸方向の結晶子の大きさが88.5nm、(002

5 ) 面の面間隔  $d_{002} = 0.3357 \text{ nm}$ 、SEMによる一次粒子の平均粒径が  $1.7 \mu\text{m}$ 、ラマンスペクトルのR値が  $1.670$ 、タップ密度が  $1.19 \text{ g/cm}^3$ 、比表面積が  $3.12 \text{ m}^2/\text{g}$  であり、その表面にピッチを焼成することにより形成した非黒鉛性炭素が3～4重量%被覆されている黒鉛A1を使用した。この黒鉛A1のSEMによる外観を図1に示した。図1に示すように黒鉛A1は、少なくともほぼ楕円状の一次粒子を含むものであった。

10 黒鉛Bとして、c軸方向の結晶子の大きさが  $116 \text{ nm}$ 、 $(002)$  面の面間隔  $d_{002} = 0.3362 \text{ nm}$ 、SEMによる二次粒子の平均粒径が  $1.9 \mu\text{m}$ 、扁平状の一次粒子の平均板径が  $1 \sim 9 \mu\text{m}$ 、タップ密度が  $0.59 \text{ g/cm}^3$ 、比表面積が  $4.40 \text{ m}^2/\text{g}$  であるものを使用した。この黒鉛BのSEMによる外観を図2に示した。図2に示すように黒鉛Bは、扁平状の一次粒子が集合して二次粒子を形成していた。

15 この黒鉛A1を30重量%、黒鉛Bを70重量%の割合で混合したものを負極活物質とした。この2種類の黒鉛を混合した負極活物質98重量%と、結合剤としてカルボキシメチルセルロース(CMC)1重量%とスチレンブタジエンゴム(SBR)1重量%と、水とを混合して負極塗料を調製した。この負極塗料を、負極集電体としての銅箔(厚さ:  $10 \mu\text{m}$ )の両面に塗布した後、溶媒である水を乾燥し、ローラーでプレスした。塗膜密度は  $1.50 \text{ g/cm}^3$  であった。その後、裁断し、リード体を溶接して、帯状の負極を作製した。

25 また、正極活物質としての  $\text{LiCoO}_2$  90重量%と、導電剤としてのカーボンブラック5重量%と、結合剤としてのポリフッ化ビニリデン5重量%とに、溶媒であるN-メチル-2-ピロリドン(NMP)を混合して、正極塗料を調製した。

この正極塗料を、正極集電体としてのアルミニウム箔(厚さ:  $15 \mu\text{m}$ )

m) の両面に塗布した後、溶媒であるNMPを乾燥し、ローラーでプレスした。その後、裁断し、リード体を溶接して、帯状の正極を作製した。

次に、上記帯状の正極と帯状の負極を、セパレータとして厚さが20  
5  $\mu\text{m}$ の微孔性ポリエチレンフィルムを介して渦巻状に巻回して電極巻回体を形成し、これを電池ケースとして幅が34.0 mm、厚さが4.0 mm、高さが50.0 mmのアルミニウム製有底筒状の外装缶内に充填した。上記正極は正極集電タブを介して正極端子に、また上記負極は負極集電タブを介して負極端子に、それぞれ溶接した。

10 また、液状の非水電解質として、エチレンカーボネート(EC)とメチルエチルカーボネート(MEC)とを体積比で1:2の割合で混合した混合溶媒に、LiPF<sub>6</sub>を1.2モル/dm<sup>3</sup>の割合で溶解させ、さらにビニレンカーボネート(VC)を非水電解質重量に対して3.0重量%添加したものを準備した。次に、この液状の非水電解質を上記外装  
15 缶内に注入し、非水電解質を十分に浸透させた後、封口して角型のリチウム二次電池を作製した。

図3および図4は、この角型のリチウム二次電池を示したものであり、図3は上記電池の部分縦断面図、図4は上面図である。

両図中、1は正極、2は負極、3はセパレータ、4は電池ケース、5  
20 は絶縁体、6は電極巻回体、7は正極リード体、8は負極リード体、9は蓋板、10は絶縁パッキング、11は端子、12は絶縁体、13はリード板である。

#### (実施例2)

黒鉛A1を70重量%、黒鉛Bを30重量%の割合で混合したものを  
25 負極活物質とした以外は、実施例1と同様にして、角型のリチウム二次電池を作製した。負極塗膜の密度は1.50 g/cm<sup>3</sup>であった。

## (実施例 3)

黒鉛 A 1 を 50 重量%、黒鉛 B を 50 重量%の割合で混合したものを負極活物質とした以外は、実施例 1 と同様にして、角型のリチウム二次電池を作製した。負極塗膜の密度は  $1.51 \text{ g/cm}^3$  であった。

## 5 (実施例 4)

黒鉛 A 1 を 90 重量%、黒鉛 B を 10 重量%の割合で混合したものを負極活物質とした以外は、実施例 1 と同様にして、角型のリチウム二次電池を作製した。負極塗膜の密度は  $1.52 \text{ g/cm}^3$  であった。

## (実施例 5)

10 黒鉛 A 1 を 10 重量%、黒鉛 B を 90 重量%の割合で混合したものを負極活物質とした以外は、実施例 1 と同様にして、角型のリチウム二次電池を作製した。負極塗膜の密度は  $1.48 \text{ g/cm}^3$  であった。

## (比較例 1)

15 黒鉛 B だけを負極活物質とした以外は、実施例 1 と同様にして、角型のリチウム二次電池を作製した。負極塗膜の密度は  $1.50 \text{ g/cm}^3$  であった。

## (比較例 2)

20 黒鉛 A 1 だけを負極活物質とした以外は、実施例 1 と同様にして、角型のリチウム二次電池を作製した。負極塗膜の密度は  $1.50 \text{ g/cm}^3$  であった。

## (実施例 6)

25 黒鉛 A として、c 軸方向の結晶子の大きさが  $88.5 \text{ nm}$ 、 $(002)$  面の面間隔  $d_{002} = 0.3357 \text{ nm}$ 、SEM による一次粒子の平均粒径が  $17 \mu\text{m}$ 、ラマンスペクトルの R 値が  $0.112$ 、タップ密度が  $1.20 \text{ g/cm}^3$ 、比表面積が  $3.45 \text{ m}^2/\text{g}$  であり、その表面にピッチを焼成せず非黒鉛性炭素が被覆されていない黒鉛 A 2 を使用した

。この黒鉛A 2を30重量%、黒鉛Bを70重量%の割合で混合したものを負極活物質とした以外は、実施例1と同様にして、角型のリチウム二次電池を作製した。負極塗膜の密度は $1.50 \text{ g/cm}^3$ であった。

(比較例3)

- 5 黒鉛A 2だけを負極活物質とした以外は、実施例6と同様にして、角型のリチウム二次電池を作製した。負極塗膜の密度は $1.51 \text{ g/cm}^3$ であった。

上記の実施例1～6および比較例1～3の各リチウム二次電池について、その性能を調べるため、 $20^\circ\text{C}$ において、 $800 \text{ mA} \cdot 4.2 \text{ V}$ の定電流定電圧で2.5時間充電、 $800 \text{ mA}$ の定電流放電、放電終止電圧 $3.0 \text{ V}$ の条件で、サイクル試験を行った。また、400サイクル後の放電容量を1サイクル目の放電容量で除した値を容量維持率とした。これらの結果は、表1に示されるとおりであった。さらに、実施例1、2、6および比較例1、2の電池に関し、上記サイクル試験の結果を、  
15 図5に示した。

また、特に実施例1、2および比較例1、2の各リチウム二次電池について、 $0^\circ\text{C}$ においても、上記と同様のサイクル試験を行い、 $0^\circ\text{C}$ における各放電容量を $20^\circ\text{C}$ における各放電容量で除して容量維持率を求めた。これらの結果は、図6に示されるとおりであった。

20

25



表 1

	1サイクルの放電容量 (mA h)	400サイクルの放電容量 (mA h)	容量維持率 (%)
実施例 1	7 9 1	6 9 6	8 7 . 9 9
実施例 2	7 9 6	6 8 9	8 6 . 5 6
実施例 3	7 8 9	6 9 1	8 7 . 5 8
実施例 4	7 9 5	6 8 5	8 6 . 1 6
実施例 5	7 9 1	6 8 7	8 6 . 8 5
比較例 1	7 9 7	6 8 1	8 5 . 4 5
比較例 2	7 9 0	—	—
実施例 6	7 8 2	6 7 1	8 5 . 8 0
比較例 3	7 7 5	—	—

上記表 1 および図 5 の結果から、黒鉛 A 1 と黒鉛 B とを混合した負極  
 を使用した実施例 1 ～ 5 の各リチウム二次電池は、黒鉛 A 1 だけを使用  
 した比較例 2 のリチウム二次電池が 3 0 サイクルで 1 サイクルの 5 0 %  
 の放電容量を下回り、試験を中止したのに対して、4 0 0 サイクル後で  
 も 1 サイクルの 8 5 % 以上の放電容量を維持しており、サイクル特性が  
 飛躍的に向上していることがわかる。また、黒鉛 B だけを使用した比較  
 例 1 のリチウム二次電池と比べても、同等以上のサイクル特性が得られ  
 ていることがわかる。

また、非黒鉛性炭素が被覆されていない黒鉛 A 2 と黒鉛 B とを混合し  
 た負極を使用した実施例 6 のリチウム二次電池においても、上記と同様  
 に、黒鉛 A 2 のみを使用した比較例 3 のリチウム二次電池と比べて、サ

イクル特性が大きく向上し、顕著な効果がみられた。なお、この実施例 6 と実施例 1 との対比により、非黒鉛性炭素で被覆されることにより、1 サイクル目の放電容量が大きくなることも明らかである。

次に、上記図 6 の結果から、黒鉛 A 1 と黒鉛 B とを混合した負極を用いた実施例 1、2 のリチウム二次電池は、黒鉛 B だけを使用した比較例 1 のリチウム二次電池と比べて、0℃でのサイクル特性が飛躍的に向上しており、黒鉛 A 1 だけを使用した比較例 2 のリチウム二次電池と比べても、同等のサイクル特性が得られていることがわかる。

以上の図 5、図 6 および表 1 の結果から、本発明にしたがい、黒鉛 A と黒鉛 B を混合して負極を構成させることにより、サイクル特性、低温特性にすぐれたリチウム二次電池用負極が得られるものであることが明らかである。

本発明により上記すぐれた効果が奏される理由としては、使用した黒鉛 B がプレス時に変形することにより、黒鉛 A 同士、黒鉛 A と黒鉛 B ならびに活物質と銅箔との導電性が向上したこと、さらには非黒鉛性炭素の被覆によって黒鉛表面と非水電解質との反応が抑制されたことに基づくものと推定される。

#### 産業上の利用の可能性

このように本発明のリチウム二次電池は、高容量でサイクル特性にすぐれた安価な電池として、携帯電話やノート型パソコンなどのポータブル電子機器などの、繰り返し充放電が可能な高容量の二次電池として利用することができる。

## 請 求 の 範 囲

1. 負極活物質と結合剤とを含むリチウム二次電池用負極であって、  
前記負極活物質が、黒鉛Aと黒鉛Bとを含み、  
5 前記黒鉛Aの一次粒子の形状が、球状または楕円状であり、  
前記黒鉛Aの一次粒子の平均粒径が、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $30\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、  
前記黒鉛Aのc軸方向の結晶子の大きさおよびタップ密度が、それぞれ $100\text{ nm}$ 未満、 $1.0\text{ g/cm}^3$ 以上であり、  
10 前記黒鉛Bの一次粒子の形状が、扁平状であり、  
前記黒鉛Bの一次粒子の平均粒径が、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、  
前記黒鉛Bのc軸方向の結晶子の大きさが、 $100\text{ nm}$ 以上であることを特徴とするリチウム二次電池用負極。
- 15 2. 前記黒鉛Aの表面の少なくとも一部が、さらに非黒鉛性炭素で被覆されている請求項1に記載のリチウム二次電池用負極。
3. 波長 $5145\text{ }\text{\AA}$ のArレーザーで励起させたときの前記黒鉛AのラマンスペクトルのR値 $[R = I_{1350} / I_{1580}]$  ( $I_{1350}$ は $1350\text{ cm}^{-1}$ 付近のラマン強度、 $I_{1580}$ は $1580\text{ cm}^{-1}$ 付近のラマン強度)が、 $0.4$ 以上である請求項1に記載のリチウム二次電池用負極。  
20
4. 前記黒鉛Bの一次粒子が集合または結合して二次粒子を形成し、前記二次粒子の平均粒径が $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $30\text{ }\mu\text{m}$ 以下である請求項1に記載のリチウム二次電池用負極。
5. 前記黒鉛Aの重量割合が、前記黒鉛Aと前記黒鉛Bとの合計重量を基準にして、 $10\text{ 重量}\%$ 以上 $90\text{ 重量}\%$ 以下である請求項1に記載のリチウム二次電池用負極。  
25

6. 前記結合剤が、水性樹脂とゴム系樹脂との混合物からなる請求項 1 に記載のリチウム二次電池用負極。

7. 一次粒子の形状が球状または楕円状であり、一次粒子の平均粒径が  $10\text{ }\mu\text{m}$  以上  $30\text{ }\mu\text{m}$  以下であり、c 軸方向の結晶子の大きさおよび  
5 タップ密度がそれぞれ  $100\text{ nm}$  未満、 $1.0\text{ g/cm}^3$  以上である黒鉛 A を準備する工程と

一次粒子の形状が扁平状であり、一次粒子の平均粒径が  $1\text{ }\mu\text{m}$  以上  $10\text{ }\mu\text{m}$  以下であり、c 軸方向の結晶子の大きさが  $100\text{ nm}$  以上である黒鉛 B を準備する工程と、

10 前記黒鉛 A と前記黒鉛 B とを結合剤および溶媒の存在下で混合して塗料を調製する工程と、

前記塗料を集電体上に塗布して乾燥した後、加圧成形処理を施す工程とを含むリチウム二次電池用負極の製造方法。

8. 前記黒鉛 A の表面の少なくとも一部が、さらに非黒鉛性炭素で被  
15 覆されている請求項 7 に記載のリチウム二次電池用負極の製造方法。

9. 波長  $5145\text{ }\text{\AA}$  の Ar レーザーで励起させたときの前記黒鉛 A のラマンスペクトルの R 値  $[R = I_{1350} / I_{1580}]$  ( $I_{1350}$  は  $1350\text{ cm}^{-1}$  付近のラマン強度、 $I_{1580}$  は  $1580\text{ cm}^{-1}$  付近のラマン強度) が、 $0.4$  以上である請求項 7 に記載のリチウム二次電池用負極の  
20 製造方法。

10. 前記黒鉛 B の一次粒子が集合または結合して二次粒子を形成し、前記二次粒子の平均粒径が  $10\text{ }\mu\text{m}$  以上  $30\text{ }\mu\text{m}$  以下である請求項 7 に記載のリチウム二次電池用負極の製造方法。

11. 前記黒鉛 A の重量割合が、前記黒鉛 A と前記黒鉛 B との合計重量を基準にして、 $10\text{ 重量}\%$  以上  $90\text{ 重量}\%$  以下である請求項 7 に記載  
25 のリチウム二次電池用負極の製造方法。

- 1 2. 前記結合剤が、水性樹脂とゴム系樹脂との混合物からなる請求項 7 に記載のリチウム二次電池用負極の製造方法。
- 1 3. 正極と、負極と、非水電解質とを含むリチウム二次電池であって、
- 5 前記負極が、負極活物質と結合剤とを含み、  
前記負極活物質が、黒鉛 A と黒鉛 B とを含み、  
前記黒鉛 A の一次粒子の形状が、球状または楕円状であり、  
前記黒鉛 A の一次粒子の平均粒径が、 $10\text{ }\mu\text{m}$  以上  $30\text{ }\mu\text{m}$  以下であり、
- 10 前記黒鉛 A の c 軸方向の結晶子の大きさおよびタップ密度が、それぞれ  $100\text{ nm}$  未満、 $1.0\text{ g/cm}^3$  以上であり、  
前記黒鉛 B の一次粒子の形状が、扁平状であり、  
前記黒鉛 B の一次粒子の平均粒径が、 $1\text{ }\mu\text{m}$  以上  $10\text{ }\mu\text{m}$  以下であり、
- 15 前記黒鉛 B の c 軸方向の結晶子の大きさが、 $100\text{ nm}$  以上であることを特徴とするリチウム二次電池。
- 1 4. 前記黒鉛 A の表面の少なくとも一部が、さらに非黒鉛性炭素で被覆されている請求項 1 3 に記載のリチウム二次電池。
- 1 5. 波長  $5145\text{ }\text{\AA}$  の Ar レーザーで励起させたときの前記黒鉛 A  
20 のラマンスペクトルの R 値 [ $R = I_{1350} / I_{1580}$ ] ( $I_{1350}$  は  $1350\text{ cm}^{-1}$  付近のラマン強度、 $I_{1580}$  は  $1580\text{ cm}^{-1}$  付近のラマン強度) が、 $0.4$  以上である請求項 1 3 に記載のリチウム二次電池。
- 1 6. 前記黒鉛 B の一次粒子が集合または結合して二次粒子を形成し、前記二次粒子の平均粒径が  $10\text{ }\mu\text{m}$  以上  $30\text{ }\mu\text{m}$  以下である請求項 1  
25 3 に記載のリチウム二次電池。
- 1 7. 前記黒鉛 A の重量割合が、前記黒鉛 A と前記黒鉛 B との合計重

量を基準にして、10重量%以上90重量%以下である請求項13に記載のリチウム二次電池。

18. 前記結合剤が、水性樹脂とゴム系樹脂との混合物からなる請求項13に記載のリチウム二次電池。

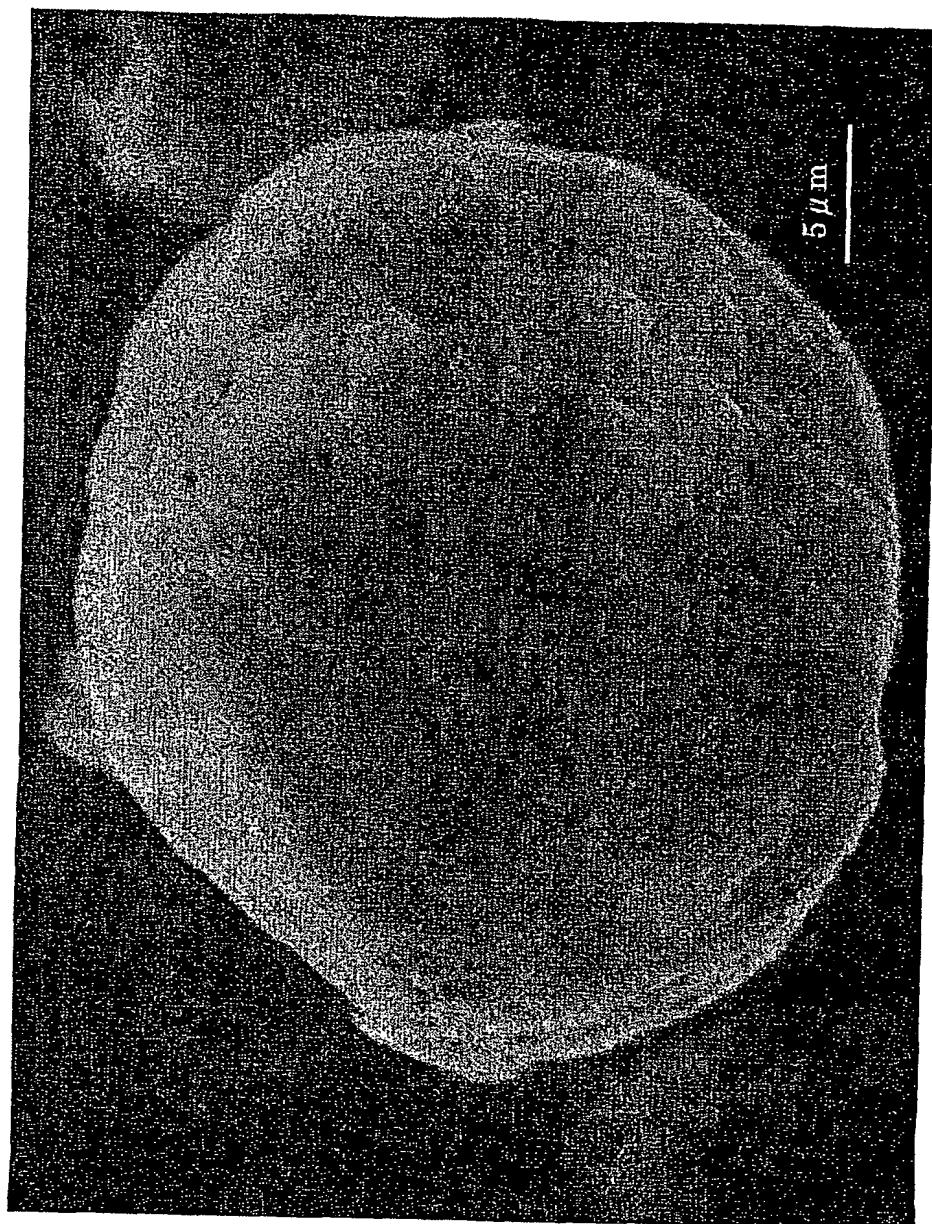


FIG.1



FIG.2



FIG. 3

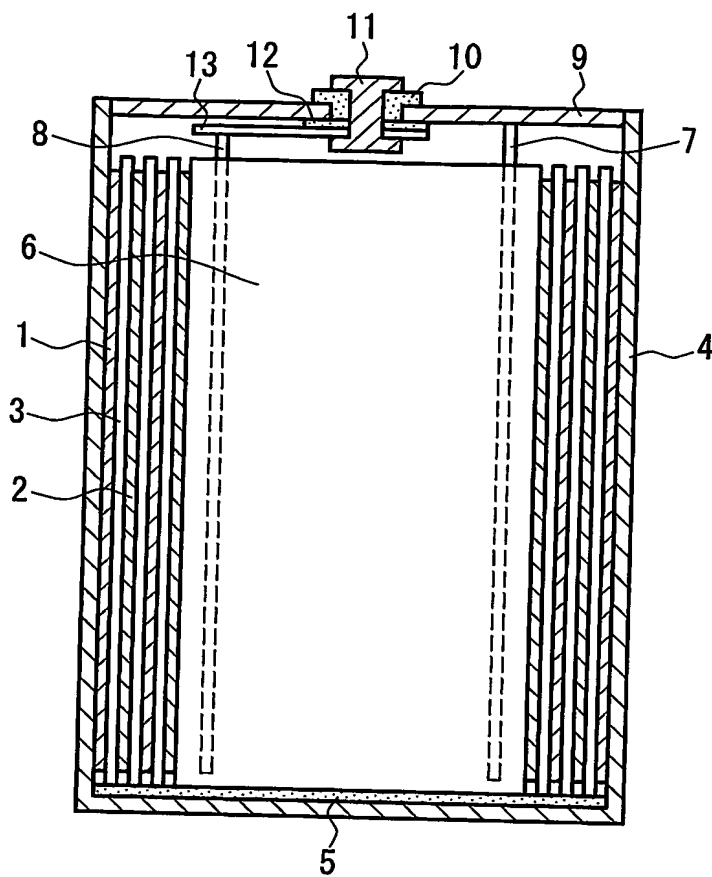
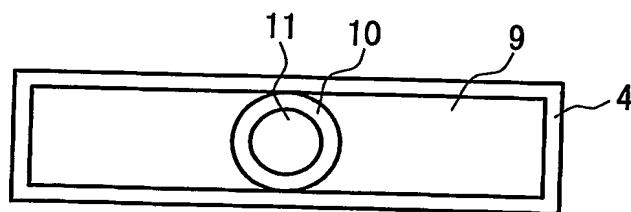


FIG. 4



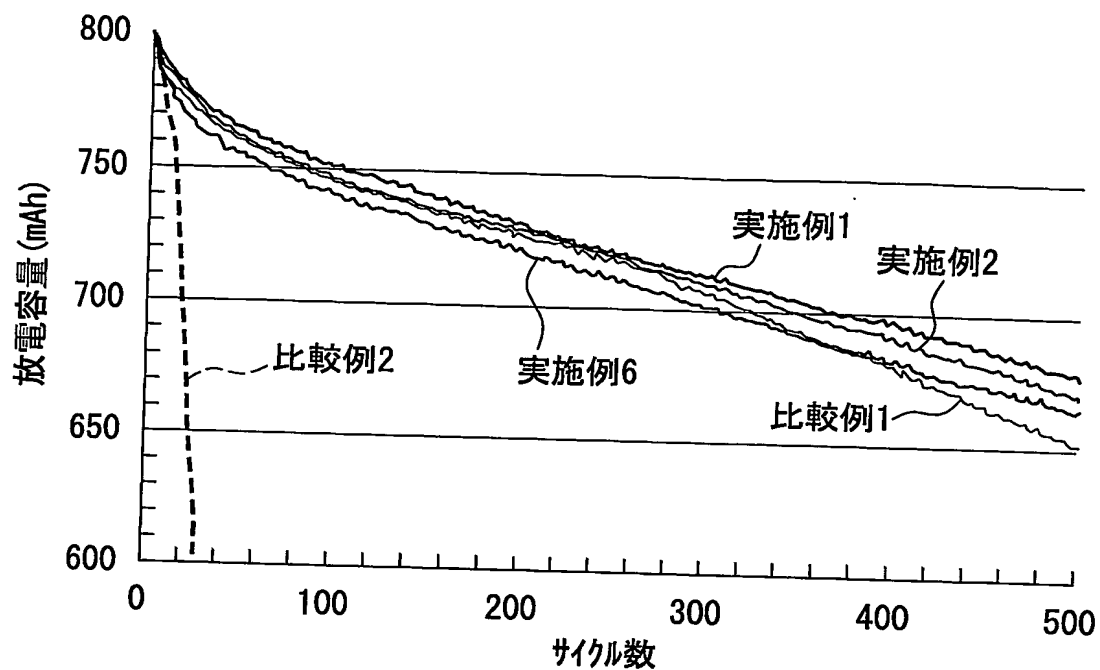


FIG. 5

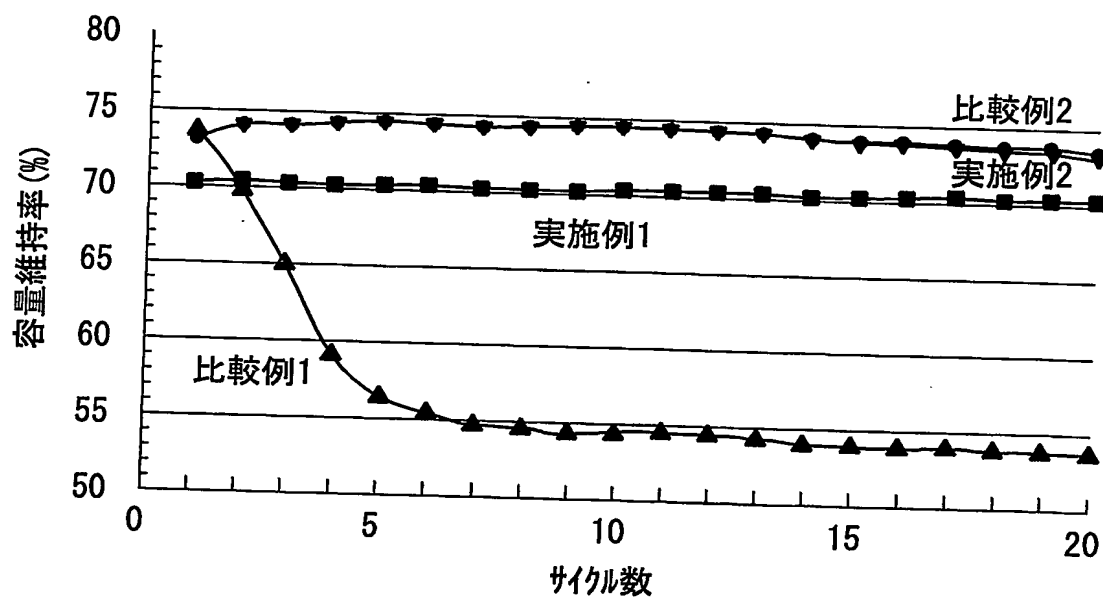


FIG. 6

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/000463

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.<sup>7</sup> H01M4/02, 4/04, 4/58, 4/62, 10/40

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.<sup>7</sup> H01M4/02, 4/04, 4/58, 4/62, 10/40

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2001-135304 A (Kyushu Electric Power Co., Inc.), 18 May, 2001 (18.05.01),	1, 3-5, 7, 9-11, 13, 15-17
Y	Claims 1 to 5; Par. Nos. [0025], [0026]; examples (Family: none)	2, 6, 8, 12, 14, 18
X	JP 10-241683 A (Mitsubishi Cable Industries, Ltd.), 11 September, 1998 (11.09.98),	1, 3-5, 7, 9-11, 13, 15-17
Y	Claims 1 to 4; Par. No. [0007] to [0012]; examples (Family: none)	2, 6, 8, 12, 14, 18

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
18 May, 2004 (18.05.04)

Date of mailing of the international search report  
01 June, 2004 (01.06.04)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/000463

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 8-180873 A (Sony Corp.), 12 July, 1996 (12.07.96), Claims 1 to 4; examples; table 1	1, 3-5, 7, 9-11, 13, 15-17
Y	(Family: none)	2, 6, 8, 12, 14, 18
X	JP 9-27314 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 28 January, 1997 (28.01.97), Claims 1 to 4; Par. No. [0009]; examples	1, 3-5, 7, 9-11, 13, 15-17
Y	(Family: none)	2, 6, 8, 12, 14, 18
Y	JP 2002-175810 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 21 June, 2002 (21.06.02), Par. Nos. [0033] to [0038]	6, 12, 18
A	Claims 1 to 17; Par. Nos. [0022], [0026] to [0031] (Family: none)	1-5, 7-11, 13-17
Y	JP 11-219704 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 10 August, 1999 (10.08.99), Par. No. [0036]	6, 12, 18
A	Claims 1 to 6; examples (Family: none)	1-5, 7-11, 13-17
Y	JP 2000-138061 A (NEC Corp.), 16 May, 2000 (16.05.00), Claim 1; Par. No. [0026] (Family: none)	2, 8, 14
A	JP 11-219700 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 10 August, 1999 (10.08.99), Claims 1 to 7; Par. Nos. [0017], [0018], [0029]; examples (Family: none)	1-18
A	JP 11-25974 A (FDK Corp.), 29 January, 1999 (29.01.99), Claims 1 to 5; Par. No. [0024]; examples; tables 2, 3 (Family: none)	1-18
A	JP 7-37618 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 07 February, 1995 (07.02.95), Claims 1 to 6; Par. No. [0018]; examples (Family: none)	1-18
A	JP 2002-343353 A (Hitachi Maxell, Ltd.), 29 November, 2002 (29.11.02), Claim 1; Par. No. [0023]; examples 4, 5, 8 (Family: none)	1-18

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/000463

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2001-23637 A (Sumitomo Metal Industries, Ltd.), 26 January, 2001 (26.01.01), Claims 1 to 4; examples; table 1 (Family: none)	1-18

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl<sup>1</sup>. H01M 4/02, 4/04, 4/58, 4/62, 10/40

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl<sup>1</sup>. H01M 4/02, 4/04, 4/58, 4/62, 10/40

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2004年

日本国登録実用新案公報 1994-2004年

日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2001-135304 A, (九州電力株式会社), 2001. 05. 18 請求項1-5, 段落0025, 0026, 実施例 (ファミリーなし)	1, 3-5, 7, 9- 11, 13, 15-17 2, 6, 8, 12, 14, 18
Y		
X	JP 10-241683 A, (三菱電線工業株式会社), 1998. 09. 11 請求項1-4, 段落0007-0012, 実施例 (ファミリーなし)	1, 3-5, 7, 9- 11, 13, 15-17 2, 6, 8, 12, 14, 18
Y		

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

18. 05. 2004

国際調査報告の発送日

01. 6. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

植 前 充 司

4 X

9 4 4 5

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 8-180873 A, (ソニー株式会社), 1996. 07. 12	1, 3-5, 7, 9-
Y	請求項1-4, 実施例及び表 1 (ファミリーなし)	11, 13, 15-17 2, 6, 8, 12, 14, 18
X	JP 9-27314 A, (松下電器産業株式会社), 1997. 01. 28	1, 3-5, 7, 9-
Y	請求項1-4, 段落0009, 実施例 (ファミリーなし)	11, 13, 15-17 2, 6, 8, 12, 14, 18
Y	JP 2002-175810 A, (三菱化学株式会社), 2002. 06. 21	6, 12, 18
A	段落0033-0038 請求項1-17, 段落0022, 0026-0031 (ファミリーなし)	1-5, 7-11, 13- 17
Y	JP 11-219704 A, (日立化成工業株式会社), 1999. 08. 10	6, 12, 18
A	段落0036 請求項1-6, 実施例 (ファミリーなし)	1-5, 7-11, 13- 17
Y	JP 2000-138061 A, (日本電気株式会社), 2000. 05. 16	2, 8, 14
	請求項1, 段落0026 (ファミリーなし)	
A	JP 11-219700 A, (日立化成工業株式会社), 1999. 08. 10	1-18
	請求項1-7, 段落0017, 0018, 0029, 実施例 (ファミリーなし)	
A	JP 11-25974 A, (富士電気化学株式会社), 1999. 01. 29	1-18
	請求項1-5, 段落0024, 実施例及び表 2, 表 3 (ファミリーなし)	
A	JP 7-37618 A, (松下電器産業株式会社), 1995. 02. 07	1-18
	請求項1-6, 段落0018, 実施例 (ファミリーなし)	
A	JP 2002-343353 A, (日立マクセル株式会社), 2002. 11. 29	1-18
	請求項1, 段落0023, 実施例4, 5, 8など (ファミリーなし)	
A	JP 2001-23637 A, (住友金属工業株式会社), 2001. 01. 26	1-18
	請求項1-4, 実施例及び表 1 (ファミリーなし)	

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**